



## Potensi Biosorben Kulit Batang Sagu (*Metroxylon sago*) untuk Penyerapan Zat Warna *Crystal Violet*: Studi Isoterm, Kinetika, Termodinamika, dan Aplikasi

### *The Potential of Sago Bark (*Metroxylon sago*) as Biosorbent for Adsorption of Crystal Violet Dye: Isotherm, Kinetic, Thermodynamic Studies and Its Application*

Rahmiana Zein<sup>\*1</sup>, Indah Tika Marliani<sup>1</sup>, Emriadi<sup>2</sup>, Putri Ramadhani<sup>3</sup>, Syiffa Fauzia<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratorium Kimia Analis Lingkungan, Departemen Kimia, Universitas Andalas, Padang 25163, Indonesia.

<sup>2</sup> Laboratorium Kimia Fisika, Departemen Kimia, Universitas Andalas, Padang 25163, Indonesia

<sup>3</sup> Pusat Riset Kimia Maju, Badan Riset dan Inovasi Nasional, Jakarta, 10340, Indonesia

#### ABSTRAK

Penelitian bertujuan untuk memanfaatkan limbah kulit batang sagu (*Metroxylon sago*) sebagai biosorben yang berbiaya rendah, mudah di dapat di mana 85 % kulit sagu dibiarkan tidak termanfaatkan dari pabrik pengelolaan sagu, kulit sagu memiliki gugus fungsi yang dapat berperan dalam penyerapan polutan seperti penyerapan zat warna *crystal violet*. Metoda adsorpsi dengan sistem batch digunakan dalam proses optimasi dengan parameter yaitu pengaruh pH, konsentrasi awal, waktu kontak dan suhu pemanasan biosorben. Kondisi optimum diperoleh pada pH 7, konsentrasi awal 900 mg/L, waktu kontak 45 menit, dan suhu pemanasan biosorben 25°C dengan kapasitas adsorpsi sebesar 72,57 mg/g. Proses adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir ( $R^2 = 0,9985$ ) dan model kinetika orde dua semu dengan  $R^2 = 0,9890$ . Studi termodinamika menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung secara spontan dan eksotermik. Siklus adsorpsi-desorpsi menggunakan asam asetat 30% didapatkan sebanyak 5 siklus. Hasil penelitian menunjukkan bahwa limbah kulit batang sagu memiliki potensi sebagai adsorben berbiaya murah, ramah lingkungan dan efisiensi yang tinggi.

#### ABSTRACT

The research aims to utilize sago bark waste (*Metroxylon sago*) as a low-cost biosorbent for the absorption of crystal violet dye. The adsorption method with a batch system is used in the optimization process with parameters such as the influence of pH, initial concentration, contact time, and heating temperature of the biosorbent. Optimum conditions were obtained at pH 7, initial concentration of 900 mg/L, contact time of 45 minutes, and biosorbent heating temperature of 25°C with an adsorption capacity of 72.57 mg/g. The adsorption process follows the Langmuir isotherm model ( $R^2 = 0.9985$ ) and a pseudo-second-order kinetic model with  $R^2 = 0.9890$ . Thermodynamic studies show that the adsorption process takes place spontaneously and is exothermic. The adsorption-desorption cycle using 30% acetic acid was obtained in as many as five cycles. The research results show that sago bark waste has the potential to be a low-cost, environmentally friendly, and high-efficiency adsorbent.

Kata kunci/keyword: Adsorpsi, biosorben, *crystal violet*, adsorption, biosorbent, *crystal violet*.

#### INFO ARTIKEL

Received: 10 Nop 2023;

Revised: 04 Dec 2023;

Accepted: 09 Dec 2023

\* corresponding author: rzein@sci.unand.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.22437/jisic.v15i2.29245>

## PENDAHULUAN

Industri tekstil menggunakan zat warna sintetik dalam proses pewarnaannya sekitar 60%, zat warna sintetik sulit terdegradasi secara alami dan bersifat mutagenik sedangkan sekitar 15% dari zat warna tersebut dibuang begitu saja ke perairan tanpa pengolahan yang tepat sehingga dapat merusak lingkungan (Donkadokula et al., 2020). Teknik yang biasanya digunakan dalam pengolahan air limbah dari polutan zat warna seperti oksidasi kimia (Muniasamy et al., 2020), foto degradasi (Hanafi et al., 2020), dekomposisi enzimatis (Mojtabavi et al., 2020), koagulasi (Wei et al., 2020), presipitasi (Espinoza et al., 2020). Teknik tersebut memiliki kelemahan yaitu mahal dan sulit untuk dioperasikan. Salah satu teknik yang dapat digunakan sebagai alternatif untuk menekan biaya operasional yaitu metode adsorpsi karena berbiaya murah dan desainnya lebih sederhana.

Beberapa biomassa telah dilaporkan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben polutan diantaranya batang apel (Takabi et al., 2021), daun kurma (Ghazali et al., 2018), kulit buah kemiri (Franco et al., 2020), kulit buah kelor (Keereerak & Chinpa, 2020), sekam padi (Zein et al., 2020), ampas serai wangi (Zein, Satrio Purnomo, et al., 2023). Biomassa tersebut dapat menyerap polutan karena mengandung senyawa-senyawa organik sebagai sisi aktif dalam proses penyerapan.

## METODE PENELITIAN

### Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu kulit batang sagu, zat warna *Crystal violet*, akuades, HNO<sub>3</sub> p.a

Sebanyak 85% kulit sagu tidak dimanfaatkan dari pabrik pengelolaan sagu. Limbah kulit batang sagu (*Metroxylon sago*) dapat digunakan sebagai biosorben yang berbiaya rendah, dan mudah (Amin et al., 2019).

Biosorben kulit batang sagu (KBS) mengandung lignin (29,4%) selulosa (44%) dan hemiselulosa (22,8%), dimana pada strukturnya terdapat gugus fungsi hidroksil, karboksil, dan karbonil yang berperan dalam proses penyerapan zat warna *crystal violet* (Siruru et al., 2019). Penelitian sebelumnya telah dilaporkan bahwa kulit batang sagu memiliki kemampuan sebagai biosorben ion logam Pb(II) dengan kapasitas penyerapan 40,15 mg/g (Fauzia et al., 2018).

Penggunaan karbon aktif dari biomassa juga banyak dilaporkan digunakan sebagai adsorben zat warna. Namun, pada penelitian ini biosorben kulit batang sagu digunakan tanpa proses karbonisasi sehingga mengurangi penggunaan energi dan hemat biaya. Hal ini menjadi keterbaruan pada penelitian ini, karena hanya menggunakan asam nitrat 0,01M sebagai aktivator. Pada penelitian ini juga dilakukan karakterisasi dan analisis model isoterm, kinetika dan termodinamika adsorpsi untuk mempelajari mekanisme yang terjadi selama proses penyerapan polutan.

(65%, Merck), NaOH (98%, Merck), larutan penyangga (fosfat, asam sitrat, karbonat, asam asetat), dan KCl (99,9%, Merck).

## Alat

Labu Erlenmeyer, labu ukur, pipet takar, dan pipet gondok, botol vial, neraca analitik, *rotary shaker*, pH meter, oven, *crusher*, ayakan, FTIR, SEM-EDS, Spektrofotometer UV-Vis, dan TGA, BET-BJH, XRF.

## Persiapan biosorben

Kulit batang sagu (KBS) dibersihkan dengan air, dipotong kecil, kemudian dikering anginkan pada suhu kamar. Selanjutnya sampel KBS yang telah kering digiling dengan *grinder* hingga diperoleh bentuk bubuk, lalu diseragamkan ukurannya menggunakan ayakan  $\leq 36\mu\text{m}$ . Kemudian bubuk KBS diaktivasi dengan  $\text{HNO}_3$  0,01 M (perbandingan 1:3) selama 3 jam. Lalu campuran disaring, residu dicuci dengan akuades hingga pH netral dan kemudian dikering anginkan (Hevira et al., 2021).

## Karakterisasi Kulit Batang Sagu

Penentuan nilai  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  merupakan karakterisasi awal biosorben yang berkaitan erat dengan distribusi muatan positif dan negatif pada permukaan adsorben. Analisis nilai  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ditentukan dengan menambahkan 0,1 g biosorben ke dalam 50 mL KCl 0,1 M. pH larutan diatur antara 3-9 dengan menambahkan 0,01M NaOH atau 0,01  $\text{HNO}_3$  M. Larutan diaduk selama 24 jam menggunakan shaker. pH akhir ( $\text{pH}_f$ ) dari larutan diukur dan dicatat. Kemudian membuat kurva antara perbedaan nilai pH ( $\Delta\text{pH}$ ) antara pH awal dan pH akhir ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ ), diplot terhadap  $\text{pH}_i$ . Titik perpotongan yang

diperoleh kurva pada titik nol adalah titik  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (Ramadhani et al., 2020).

Karakterisasi adsorben menggunakan TGA (Shimadzu DTG-60), dilakukan untuk mempelajari kestabilan termal adsorben. Kemudian karakterisasi biosorben dilakukan menggunakan instrumen SEM-EDS (Hitachi FLEXSEM 1000), FTIR (IRTracer-100-Shimadzu), SAA (Quantachrome Nova 4200e) dan XRF (ED RIGAKU NEX-CG) dilakukan untuk mempelajari perubahan karakteristik adsorben sebelum dan setelah proses adsorpsi zat warna *crystal violet*.

## Studi Adsorpsi dengan Sistem Batch

Studi adsorpsi dilakukan dengan sistem *batch* untuk menentukan pengaruh dari pH (5-10), konsentrasi awal zat warna *crystal violet* (50-110 mg/L), waktu kontak (15-90 menit) dan suhu biosorben (25-200°C). Konsentrasi akhir zat warna *crystal violet* setelah proses penyerapan diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Genesys 1280 Serial No A120657) ( $\lambda_{\text{maks}}$  590 nm). Penentuan kapasitas penyerapan ( $q_e$ ) dan efisiensi penyerapan (%R) zat warna *crystal violet* oleh biosorben KBS ditentukan dengan persamaan 1 dan 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \quad (2)$$

Dimana  $q_e$  merupakan kapasitas penyerapan (mg/g),  $C_0$  adalah konsentrasi awal zat warna,  $C_e$  konsentrasi zat warna dalam keadaan setimbang (mg/L), V adalah volume larutan *crystal violet* (L), m adalah

massa adsorben (g) (Zein, Satrio Purnomo, et al., 2023).

### Studi Termodinamika

Studi termodinamika dilakukan pada variasi suhu dan konsentrasi. Sebanyak 0,1 g KBS dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 25 mL kemudian ditambahkan 10 mL larutan zat warna *crystal violet* dengan variasi konsentrasi 10-50 mg/L pada pH optimum dan waktu optimum yang telah diperoleh sebelumnya. Campuran dipanaskan pada suhu masing-masing 25°C, 35°C, dan 45°C, kemudian diaduk pada kecepatan 100 rpm. Larutan disaring dan filtratnya diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada  $\lambda_{maks}$  590 nm (Hevira et al., 2021)

### Studi Adsorpsi-Desorpsi

Studi adsorpsi-desorpsi dilakukan untuk mempelajari kemampuan adsorben untuk digunakan secara berulang (*reusability*). Secara umum, eksperimen ini dilakukan dengan mengontakkan 10 mL

larutan zat warna *crystal violet* dengan 0,1 g biosorben dan menerapkan kondisi optimum yang di peroleh sebelumnya pada kecepatan pengadukkan 100 rpm. Larutan disaring dan filtratnya diukur menggunakan spektrofotometer UV-VIS pada  $\lambda_{maks}$  590 nm, sedangkan residu dikeringkan pada suhu kamar. Selanjutnya, residu KBS kering dikontakkan dengan 10 mL larutan agen pendesorpsi yaitu larutan asam asetat 30 % selama waktu optimum lalu disaring. Kemudian bubuk kulit sagu dikontakkan kembali dengan larutan zat warna *crystal violet* dengan beberapa kali pengulangan (siklus) (Hevira et al., 2021) (Putri et al., 2020). % desorpsi dapat ditentukan dengan persamaan 3.

$$\% \text{Desorpsi} = \frac{C_{des}}{C_{ads}} \times 100\% \quad (3)$$

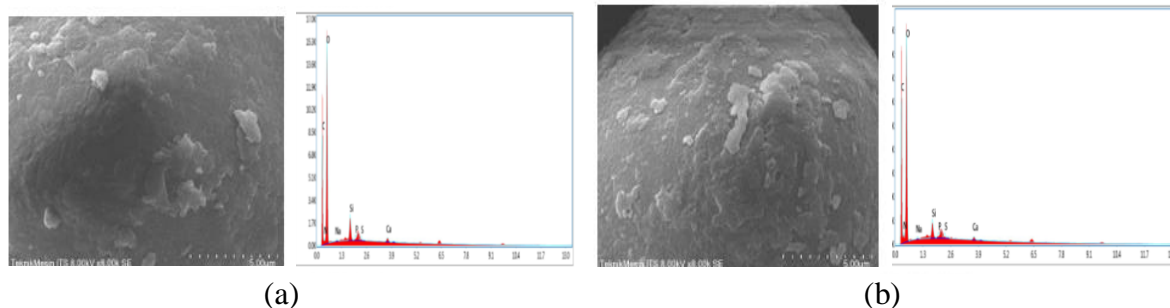
Dimana  $C_{des}$  adalah jumlah zat warna *crystal violet* yang terdesorpsi oleh biosorben KBS (mg/L),  $C_{ads}$  adalah jumlah zat warna *crystal violet* yang teradsorpsi oleh biosorben KBS (mg/L).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis SEM-EDS

Hasil karakterisasi morfologi permukaan biosorben sebelum dan sesudah

penyerapan zat warna *crystal violet* dilihat pada Gambar 1 (a) dan 1(b).



**Gambar 1.** Morfologi permukaan KBS sebelum penyerapan (a) setelah penyerapan (b) zat warna *crystal violet* (perbesaran: 8000x)

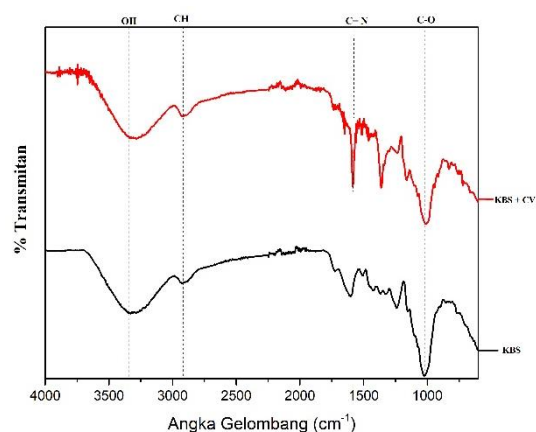
Pengujian biosorben menggunakan SEM-EDS bertujuan untuk melihat perubahan morfologi permukaan dan komposisi kimia permukaan biosorben KBS sebelum dan setelah proses adsorpsi zat warna *crystal violet*. Gambar 1(a) adalah morfologi permukaan biosorben KBS sebelum penyerapan zat warna *crystal violet*, memiliki struktur permukaan tidak rata dan memiliki cekungan yang menyerupai lembah pada permukaan biosorben. Morfologi permukaan biosorben KBS setelah penyerapan (Gambar 1(b)) menunjukkan permukaan biosorben telah terisi ditandai dengan tertutupnya cekungan berupa lembah pada permukaan biosorben. Namun, terdapat gumpalan yang diindikasikan sebagai aglomerat yang disebabkan oleh penggunaan adsorben dengan ukuran partikel yang kecil ( $\leq 36 \mu\text{m}$ ) dan juga konsentrasi zat warna *crystal violet* yang sangat tinggi sehingga menyebabkan kejenuhan pada permukaan adsorben (Zein et al., 2020).

Analisis EDS pada permukaan biosorben KBS sebelum dan setelah adsorpsi zat warna *crystal violet* dapat dilihat pada tabel 1. Berdasarkan tabel 1, dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan persentase untuk unsur C dan N setelah penyerapan zat warna *crystal violet* karena unsur tersebut merupakan unsur yang terdapat pada zat warna tersebut. Unsur O, S, Ca, dan Si mengalami penurunan karena pertukaran kation selama proses adsorpsi (Zein, Satrio Purnomo, et al., 2023).

**Tabel 1.** Hasil karakterisasi komposisi kimia pada permukaan biosorben KBS (wt%) sebelum dan setelah penyerapan zat warna *crystal violet* oleh EDS.

Unsur	Sebelum adsorpsi	Setelah adsorpsi
	Wt (%)	Wt (%)
C	31,48	33,38
N	3,78	5,67
O	60,19	57,54
Na	0,37	0,45
Si	2,36	1,47
P	0,56	0,51
S	0,48	0,46
Ca	0,77	0,52

### Analisis FTIR



**Gambar 2.** Spektrum FTIR KBS sebelum dan setelah adsorpsi zat warna *crystal violet*

Analisis gugus fungsi pada biosorben KBS sebelum dan setelah penyerapan dilakukan pada rentang angka gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Terjadi pergeseran angka gelombang setelah terjadinya penyerapan zat warna *crystal violet* oleh biosorben KBS, serta terdapat gugus fungsi baru pada angka gelombang 1649,14  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan gugus fungsi C=N. Selain

itu, terdapat pergeseran angka gelombang C-N aromatik pada KBS sebelum dan setelah diadsorpsi pada angka gelombang  $1367,53 \text{ cm}^{-1}$  menjadi  $1359,82 \text{ cm}^{-1}$ .

Pergeseran angka gelombang sebelum dan setelah penyerapan zat warna *crystal violet* dapat dilihat pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Nilai pergeseran angka gelombang sebelum dan setelah proses penyerapan.

Sebelum Adsorpsi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sesudah Adsorpsi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gugus Fungsi
3311,78	3282,84	O-H
2920,23	2914,44	C-H
1726,29	1735,93	C=O
1604,77	1585,49	C=C
1022,27	1014,56	C-O
1367,53	1359,82	C-N
-	1649,14	C=N

Tabel 2 menunjukkan adanya pergeseran pada puncak gugus fungsi spesifik seperti OH, CH, C=O dan gugus lainnya. Hal ini mengindikasikan adanya interaksi antara gugus fungsi pada KBS dengan molekul zat warna *crystal violet*.

### Analisis BET

Analisis BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan biosorben, total volume pori dan diameter pori dari biosorben KBS (Essekri et al., 2023). Analisis BET KBS sebelum dan sesudah penyerapan dapat dilihat pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Hasil analisis biosorben KBS sebelum dan sesudah proses penyerapan zat warna *crystal violet* dengan BET

biosorben	Luas permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total Volume Pori ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diameter pori rata-rata (nm)
KBS	1,1267	0,0062	22,0136
KBS + <i>crystal violet</i>	0,8674	0,0039	18,02092

Penurunan luas permukaan pada biosorben setelah penyerapan karena adanya interaksi elektrostatik antara biosorben KBS dengan zat warna *crystal violet* (Sahu et al., 2020). Setelah penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS, volume pori mengalami penurunan yaitu  $0,0062 \text{ cm}^3/\text{g}$  menjadi  $0,0039 \text{ cm}^3/\text{g}$  disebabkan karena adanya pemakaian pori pada KBS saat penyerapan zat warna *crystal violet* (Zein et al., 2020). Hal ini dikonfirmasi dari hasil analisis permukaan adsorben menggunakan instrumen SEM.

### Analisis Komposisi Kimia Kulit Batang Sagu dengan XRF

Karakterisasi biosorben dengan X-Ray Fluorescence untuk mengetahui jenis unsur dan oksida logam yang terkandung dalam KBS sebelum dan setelah penyerapan zat warna *crystal violet*, dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel.4** Hasil karakterisasi komposisi kimia KBS sebelum dan sesudah penyerapan zat warna *crystal violet* dengan XRF

Unsur/Oksida	KBS (%)	KBS sesudah penyerapan (%)
SiO <sub>2</sub>	0,99	1,17
Na <sub>2</sub> O	-	-
MgO	0,1	0,07
CaO	0,32	0,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-

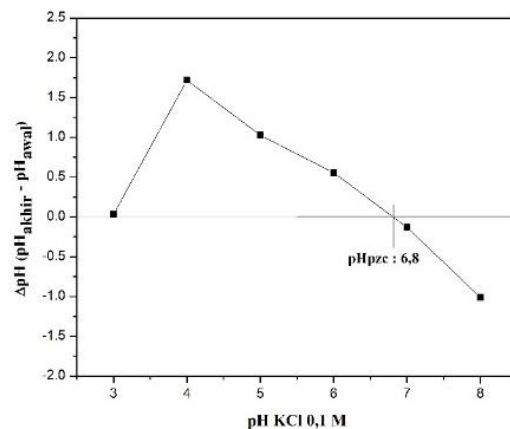
Berdasarkan Tabel 4 dapat disimpulkan bahwa perubahan komposisi kimia KBS sebelum dan setelah penyerapan mengindikasikan adanya interaksi yang terjadi antara biosorben KBS dengan zat warna *crystal violet*. Interaksi yang terjadi dapat berupa *cation exchange* yaitu pertukaran kation dengan Ca, Mg dan Si yang terdapat pada biosorben.

#### Penentuan pH<sub>pzc</sub>

Nilai pH<sub>pzc</sub> adalah nilai dimana pH muatan permukaan biosorben sama dengan nol. pH<sub>pzc</sub> ditentukan dari nilai titik temu antara garis lurus dari kurva pH awal terhadap ΔpH (pH akhir - pH awal). Permukaan biosorben bernilai negatif jika pH > pH<sub>pzc</sub> dikarenakan adanya deprotonasi gugus fungsi seperti OH<sup>-</sup> dan COO<sup>-</sup> sehingga dapat digunakan untuk adsorpsi zat warna kationik (Basharat et al., 2020).

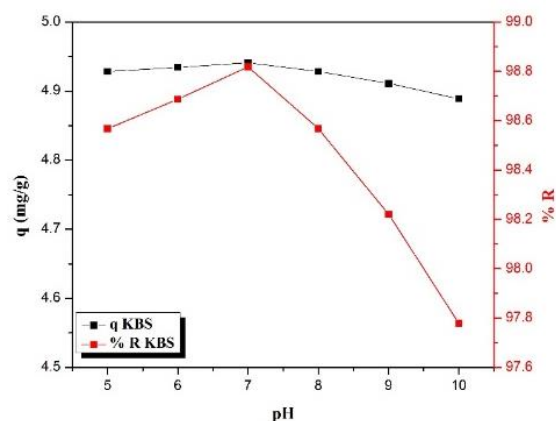
Nilai pH<sub>pzc</sub> KBS dapat dilihat pada Gambar 3, dimana diperoleh pada pH 6.8. Pada pH tersebut muatan positif dan negatif pada permukaan adsorben berada pada kondisi yang setimbang. Berdasarkan nilai pH<sub>pzc</sub> dapat diprediksikan penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS akan optimum pada pH > 6.8. Hasil yang sama

juga telah dilaporkan oleh Takabi et al., (2021) didapatkan pH<sub>pzc</sub> batang apel yaitu 6,8 (Takabi et al., 2021).



**Gambar 3.** Nilai pH<sub>pzc</sub> biosorben kulit batang sagu

#### Penentuan pH Optimum



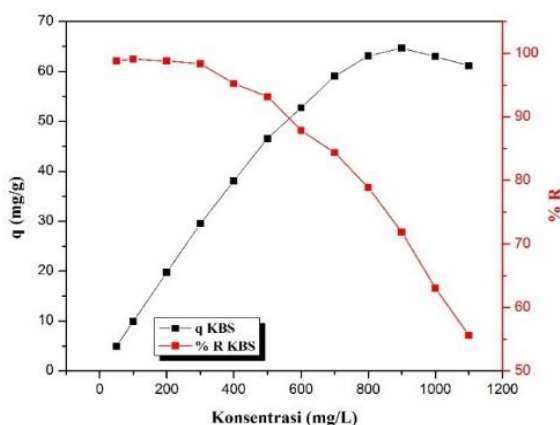
**Gambar.4** Pengaruh pH terhadap kapasitas penyerapan zat warna *crystal violet* (Kondisi: C<sub>0</sub> = 50 mg/L, volume *crystal violet* = 10 mL, massa biosorben = 0,1 g, waktu kontak = 60 menit, suhu adsorpsi = 25<sup>0</sup>C, kecepatan pengadukan = 100 rpm ukuran partikel ≤36 μm)

Kapasitas penyerapan optimum zat warna *crystal violet* diperoleh pada pH 7 yang merupakan pH diatas pH<sub>pzc</sub>. Pada pH tersebut permukaan biosorben memiliki banyak ion negatif yaitu OH<sup>-</sup> karena

terjadinya deprotonasi yang menyebabkan terjadinya interaksi elektrostatik antara permukaan biosorben KBS dengan kation zat warna *crystal violet*. Nilai kapasitas penyerapan optimum diperoleh yaitu 4,9409 mg/g. Pada kondisi  $\text{pH} > 7$  kapasitas penyerapan semakin menurun disebabkan karena permukaan biosorben telah jenuh sehingga mengakibatkan proses adsorpsi menjadi tidak optimal.

Pada  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  dan dibawah pH optimum didapatkan kapasitas adsorpsi juga kecil karena pada pH tersebut banyak mengandung  $\text{H}^+$  sehingga terjadi tolakan antara  $\text{H}^+$  pada biosorben dengan zat warna *crystal violet*. Penelitian sebelumnya telah dilaporkan oleh Ghazali et al, 2018, dimana pH optimum zat warna *crystal violet* menggunakan biosorben daun kurma dicapai pada pH 10 (Ghazali et al., 2018).

### Pengaruh konsentrasi Zat Warna dan Analisis Isoterm Adsorpsi



**Gambar 5.** Pengaruh konsentrasi awal terhadap kapasitas penyerapan zat warna *crystal violet* (Kondisi: pH KBS = 7, volume *crystal violet* = 10 mL, massa biosorben = 0,1 g, waktu kontak = 60 menit, suhu adsorpsi = 25°C, kecepatan pengadukan = 100 rpm, ukuran partikel  $\leq 36 \mu\text{m}$ )

Variasi konsentrasi awal dilakukan untuk mempelajari keterkaitan jumlah sisi aktif yang ada pada permukaan biosorben yang dapat berinteraksi dengan molekul positif zat warna *crystal violet* sehingga dapat menunjukkan mekanisme yang terjadi, Adapun variasi konsentrasi zat warna dilakukan pada rentang 50-1100 mg/L pada kondisi pH 7. Hasil didapatkan konsentrasi optimum pada 900 mg/L dengan kapasitas penyerapannya 64,1971 mg/g dan % removal yaitu 68,2948%.

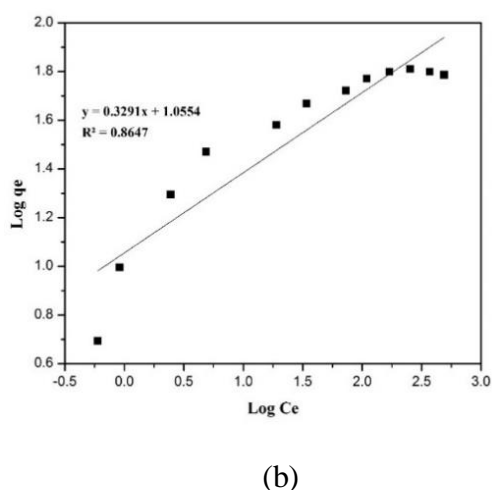
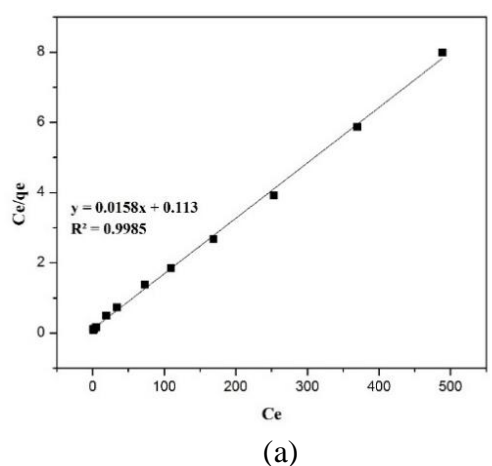
Kapasitas penyerapan zat warna mengalami penurunan setelah konsentrasi optimum disebabkan karena interaksi antara molekul zat warna dengan permukaan biosorben terganggu karena adanya sisi aktif biosorben menjadi jenuh. Hal ini mengakibatkan tidak terdapat lagi situs aktif yang mampu berinteraksi dengan molekul zat warna (Hevira et al., 2020).

Analisis isoterm adsorpsi zat warna *crystal violet* oleh biosorben KBS didapatkan dari data pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas penyerapan zat warna *crystal violet*. Model kesetimbangan adsorpsi pada penelitian ini yaitu model isoterm Langmuir yang menunjukkan proses adsorpsi biosorben pada adsorbat membentuk lapisan monolayer yang terjadi pada permukaan adsorben yang homogen sehingga memungkinkan selama proses adsorpsi terjadi secara kimia dengan adanya interaksi elektrostatik antara gugus fungsi karboksil, hidroksil, karbonil dan fosfat dengan kation dari zat warna *crystal violet* (Lairini et al., 2017). Sedangkan model isoterm Freundlich merupakan persamaan empiris yang digunakan untuk menggambarkan adsorpsi pada permukaan heterogen yang membentuk lapisan



multilayer pada biosorben yang digunakan (Lairini et al., 2017).

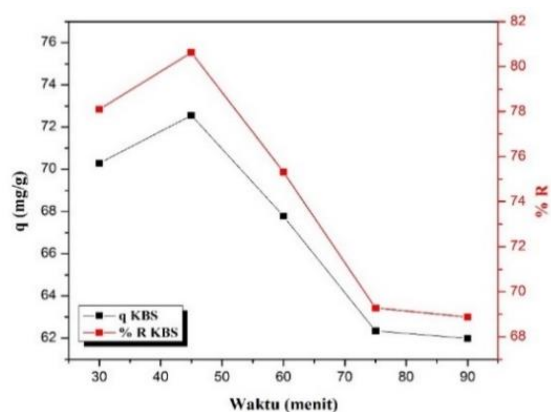
Grafik model isoterm adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 6 (a-b). Dapat dilihat bahwa  $q_m$  merupakan konstanta Langmuir yang penting yang mewakili kapasitas maksimum pada kesetimbangan. Berdasarkan Tabel 4 nilai  $q_m$  untuk KBS yaitu 63,2911 mg/g. Model kesetimbangan KBS mengikuti model isoterm Langmuir yang dapat dilihat dari nilai  $R^2$  mendekati 1 dan lebih besar dari pada nilai  $R^2$  pada isoterm Freundlich.



**Gambar 6.** Kurva model isoterm Langmuir (a) dan isoterm Freundlich (b) untuk penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS.

### Penentuan waktu kontak dan analisi kinetika adsorpsi

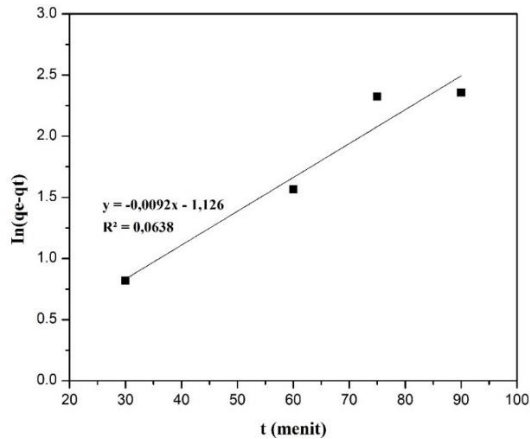
Pengaruh waktu kontak dilakukan untuk mengetahui waktu optimal yang diperlukan untuk penyerapan zat warna *crystal violet* oleh biosorben KBS. Pengaruh waktu kontak berkaitan dengan proses tumbukan yang berlangsung antara adsorbat dan biosorben, semakin lama tumbukan terjadi semakin tinggi kapasitas penyerapan yang didapatkan sampai sisi aktif pada permukaan biosorben telah terisi semuanya (Ramadhani et al., 2020). Waktu kontak optimum didapatkan pada waktu 45 menit dengan kapasitas penyerapan 72,5672 mg/g dengan % removal 80,6252%.



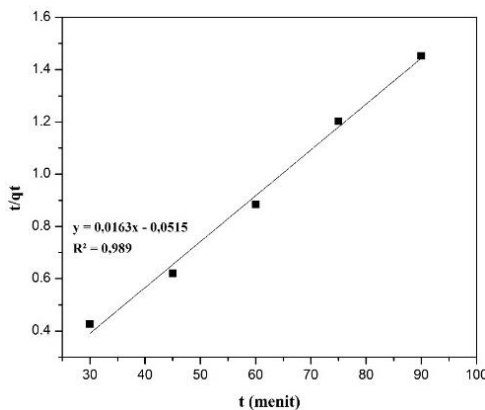
**Gambar 7.** Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas penyerapan zat warna *crystal violet* (Kondisi: pH = 7,  $C_0$  = 900 mg/L, volume *crystal violet* = 10 mL, massa biosorben = 0,1 g, suhu adsorpsi = 25° C, kecepatan pengadukan = 100 rpm, ukuran partikel  $\leq 36 \mu\text{m}$ )

Seiring dengan berjalannya waktu kontak, ketersediaan situs aktif semakin berkurang menyebabkan terjadi penurunan kapasitas penyerapan zat warna. Hal ini disebabkan karena terlepasnya kembali zat warna yang terikat pada permukaan biosorben ke larutan, karena sisi aktif pada permukaan adsorben telah jenuh yang

disebabkan karena proses pengadukan yang semakin lama (Hevira et al., 2020). Hasil yang sama juga telah dilaporkan oleh Zein et al, 2023, dimana waktu optimum penyerapan zat warna *metilene blue* menggunakan biosorben batang pisang diperoleh pada waktu 60 menit (Zein, Akmal, et al., 2023).



(a)



(b)

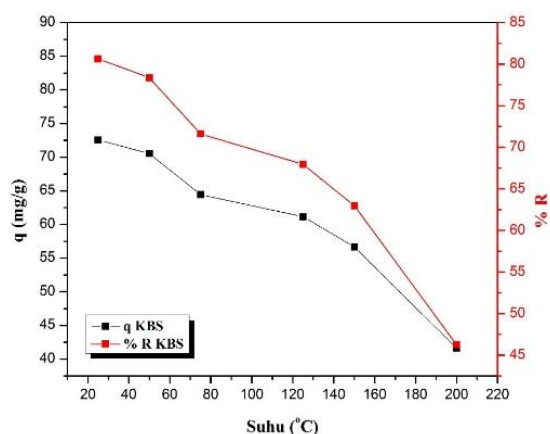
**Gambar 8.** Kurva model kinetika adsorpsi pseudo orde pertama (a) dan pseudo orde kedua (b) untuk penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS

Kinetika adsorpsi didapatkan dari data pengaruh waktu kontak pada proses optimasi adsorpsi *crystal violet* oleh biosorben KBS. Analisis data kinetika adsorpsi untuk melihat kemungkinan mekanisme yang terlibat dan terbentuk pada proses adsorpsi (Basharat et al., 2020). Model kinetika adsorpsi yang umum

digunakan yaitu model kinetika adsorpsi pseudo orde pertama dengan cara membuat kurva hubungan  $t$  Vs  $\ln(q_e - q_t)$  untuk mendapatkan nilai  $k_1$  dan  $q_e$  dan pseudo orde kedua dengan cara membuat kurva hubungan  $t$  Vs  $t/q_t$  untuk mendapatkan nilai  $k_2$  dan  $q_e$ . Pada penelitian ini model kinetika adsorpsi mengikuti pseudo orde kedua dilihat dari koefisien determinasi ( $R^2$ ) mendekati 1, yang mana model pseudo orde kedua mengusulkan proses adsorpsi terjadi secara *chemisorption* yang melibatkan pertukaran ion antara adsorben dengan zat warna *crystal violet* (Basharat et al., 2020).

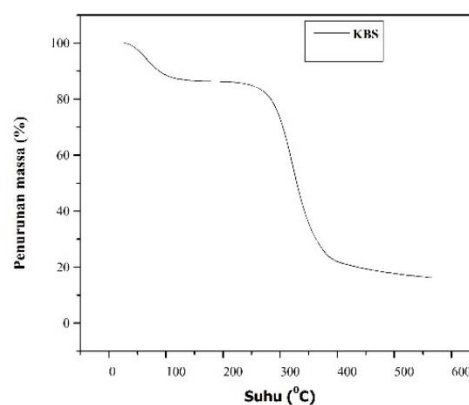
### Pengaruh Suhu Pemanasan dan Analisis Stabilitas Termal Biosorben

Variasi suhu pemanasan biosorben dilakukan untuk menentukan ketahanan biosorben KBS terhadap suhu pemanasan. Disamping itu untuk mengurangi kadar air yang terkandung di dalam biosorben, sehingga membuat pori-pori pada permukaan biosorben terbuka lebih besar sehingga didapatkan kapasitas optimal antara zat warna *crystal violet* dengan situs aktif biosorben (Ramadhani et al., 2020). Pengaruh suhu pemanasan terhadap adsorben pada biosorpsi dilakukan dalam rentang suhu 25-200 °C yang dapat dilihat pada Gambar 9. Hasil menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung optimal pada suhu 25 °C.



**Gambar 9.** Pengaruh suhu pemanasan biosorben terhadap kapasitas penyerapan zat warna *crystal violet* (Kondisi: KBS (pH = 7,  $C_0$  = 900 mg/L,  $t$  = 45 menit), volume *crystal violet* = 10 mL, massa biosorben = 0,1 g, kecepatan pengadukan = 100 rpm, ukuran partikel  $\leq 36 \mu\text{m}$ )

Hasil dari pengaruh suhu pemanasan biosorben dikonfirmasi dari hasil uji TGA terhadap adsorben, dapat dilihat pada Gambar 10. Analisis TGA digunakan untuk mengevaluasi stabilitas termal dari biosorben pada rentang waktu tertentu. Dapat dilihat dari hasil TGA, terjadinya penurunan massa biosorben KBS pada suhu  $100^\circ\text{C}$  disebabkan oleh penghilangan uap air pada biosorben. Pada suhu  $250\text{--}350^\circ\text{C}$  penurunan massa adsorben sangat cepat disebabkan karena terjadi dekomposisi dan devolatilisasi pada unit struktural selulosa, hemiselulosa dan lignin yang membentuk gas  $\text{CO}_2$  dan uap air pada biosorben. Pada suhu  $>350^\circ\text{C}$  menyebabkan penguraian sisa padatan biosorben membentuk abu (Hevira et al., 2021; Zein, Satrio Purnomo, et al., 2023).



**Gambar 10.** Termogram biosorben KBS

### Analisis Termodinamika

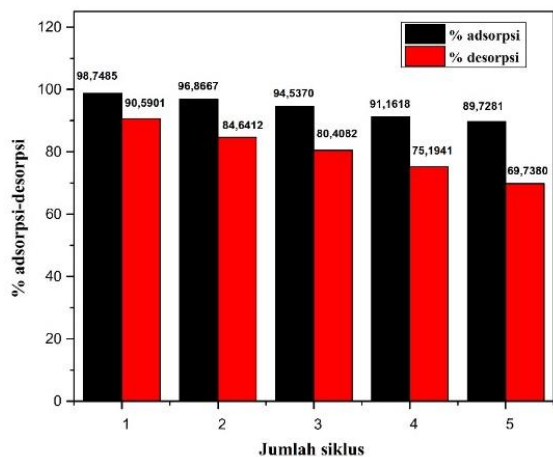
Untuk dapat melihat perubahan energi yang terjadi pada proses adsorpsi maka dilakukan analisis parameter termodinamika pada suhu 298 K, 308 K dan 318 K dengan variasi konsentrasi 10-50 mg/L. Berdasarkan pengujian termodinamika adsorpsi diperoleh nilai perubahan energi bebas Gibbs ( $\Delta G$ ) untuk mengetahui kespontanan dalam proses adsorpsi, perubahan entalpi ( $\Delta H$ ) dan perubahan entropi ( $\Delta S$ ). Pada penelitian ini didapatkan ( $\Delta G$ ) dan ( $\Delta H$ ) bernilai negatif yang menunjukkan proses adsorpsi berjalan secara spontan dan eksotermik.

**Tabel 5.** Parameter termodinamika adsorpsi *crystal violet* oleh KBS

Suhu (K)	Parameter Termodinamika		
	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol)
298	-2,6693		
308	-0,3523	-16,219	-0,0475
318	-1,7187		

## Analisis Adsorpsi Desorpsi

Analisis siklus adsorpsi-desorpsi biosorben dilakukan untuk melihat penggunaan secara berulang (*reusability*) dari biosorben yang digunakan sehingga dapat diestimasikan untuk skala besar.



**Gambar 11.** Desorpsi adsorpsi zat warna *crystal violet* oleh KBS

Pada Gambar 11 terjadi penurunan kapasitas penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS seiring dengan bertambahnya siklus dari adsorpsi-desorpsi. Penurunan kapasitas pada setiap penambahan siklus disebabkan karena adanya penyumbatan pada pori-pori biosorben dan pengurangan jumlah massa biosorben selama proses adsorpsi-desorpsi sehingga tidak tercapainya kesetimbangan antara jumlah sisi aktif dari adsorben dengan molekul zat warna *crystal violet*. Serta adanya aktifitas daya tarik elektrostatik antara adsorben dengan zat warna, sehingga terjadi degradasi selulosa dari biosorben dalam media asam dan adanya pertukaran muatan positif permukaan biosorben dengan agen pedesorpsi asam (Keereerak & Chinpa, 2020). Agen pedesorpsi yang digunakan yaitu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  30 % karena sangat efektif menjadi eluen, serta  $\text{CH}_3\text{COOH}$  30 % dipilih menjadi agen pedesorpsi karena

ion  $\text{H}^+$  dari  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dapat menggantikan kation *crystal violet* yang teradsorpsi (Putri et al., 2020).

## Aplikasi Pada Limbah Tekstil

Aplikasi dilakukan pada salah satu limbah tekstil X daerah pekalongan. Aplikasi limbah dilakukan dengan menggunakan kondisi optimum yang telah didapatkan serta dilakukan tanpa perlakuan kondisi optimum (limbah tekstil awal). Kondisi optimum yang digunakan yaitu pH optimum, waktu kontak optimum dan suhu pemanasan biosorben optimum ( $\text{KBS}=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$   $t=45$  menit). Pengujian kuantitatif terhadap limbah cair batik ini dilakukan untuk mengidentifikasi keberadaan zat warna *crystal violet* di dalam sampel limbah. Hasil pengujian dilakukan dengan cara mengukur sampel menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang (590 nm). Hasil aplikasi kondisi optimum terhadap limbah tekstil daerah pekalongan yang mengandung zat warna *crystal violet*.

**Tabel 6.** Hasil pengujian aplikasi kondisi optimum penyerapan zat warna *crystal violet* dalam limbah tekstil

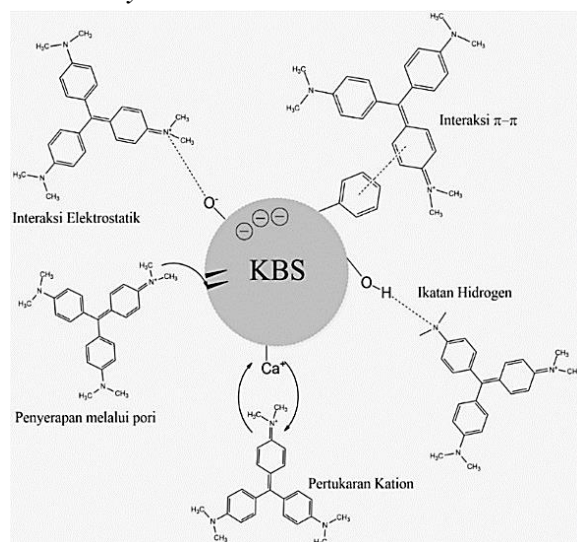
Kode Limbah	<i>Crystal violet</i> (eksperimen)	Limbah Tekstil Awal (tanpa perlakuan)	Limbah Tekstil Optimum
pH	7	9,776	7
Waktu Kontak (menit)	45	45	45
$C_0$ (mg/L)	900	3,261	3,243
Ce (mg/L)	174,373	1,385	0,9611
%R	80,625	57,520	70,363

Nilai % *removal* untuk limbah asli (tekstil awal) yaitu 57,52% lebih kecil dari pada % *removal* untuk limbah yang

diberikan kondisi optimum yaitu 70,36% disebabkan disebabkan karena adanya afinitas yang kuat antara sisi aktif dari biosorben dengan zat warna *crystal violet* untuk berinteraksi meskipun terdapat kompetitor atau zat warna lain dalam larutan air limbah sampel tekstil, sehingga kinerja air limbah cenderung lebih rendah dari pada eksperimen (Hevira et al., 2021).

### Mekanisme reaksi

Mekanisme adsorpsi menjelaskan proses penyerapan yang terjadi antara zat warna *crystal violet* oleh biosorben KBS.



**Gambar 12.** Mekanisme penyerapan *crystal violet* oleh KBS

Prediksi mekanisme tersebut diperoleh dari penelitian seperti kondisi optimum, studi isoterm, studi kinetika termodinamika adsorpsi dan karakterisasi biosorben sebelum dan sesudah adsorpsi (Menkiti et al., 2018). Studi isoterm adsorpsi untuk melihat penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS mengikuti model isoterm Langmuir, studi kinetika menunjukkan proses penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS mengikuti model

kinetika pseudo orde kedua dimana proses penyerapan zat warna dengan permukaan biosorben terjadi secara *chemisorption* atau interaksi kimia (Takabi et al., 2021). Adapun proses penyerapan zat warna *crystal violet* oleh KBS secara fisika dapat diidentifikasi dari hasil karakterisasi menggunakan SEM serta didukung dari hasil BET pada Tabel 3 yang menunjukkan luas permukaan, diameter pori dan volume pori berperan dalam penyerapan zat warna *crystal violet* (Youssef et al., 2022).

Pergeseran angka gelombang pada spektrum FTIR biosorben KBS mengindikasikan adanya penyerapan melalui ikatan hidrogen dan interaksi elektrostatik antara gugus fungsi dari permukaan biosorben dengan kation zat warna *crystal violet*. Adapun interaksi elektrostatik juga didukung oleh data pengaruh pH larutan dari hasil optimum pH didapatkan pada pH basa. Serta juga terjadi ikatan hidrogen antara gugus hidroksil dari biosorben dengan atom nitrogen pada *crystal violet* (Putri et al., 2020). Hal ini juga dapat dikonfirmasi pada Tabel 2 pada FTIR. Selain itu juga dapat dilihat interaksi yang terjadi yaitu adanya *cation exchange* antara Ca dengan permukaan biosorben yang dari analisis XRF pada Tabel 3 dan interaksi lain yang dapat diusulkan yaitu interaksi  $\pi$ - $\pi$  antara kerangka aromatis pada *crystal violet* dan biosorben KBS yang dibuktikan dengan adanya keterlibatan gugus C=C yang ada pada zat warna *crystal violet* dan biosorben (Zein, Satrio Purnomo, et al., 2023). Berdasarkan penjelasan sebelumnya maka mekanisme penyerapan zat warna *crystal violet* dapat diilustrasikan pada Gambar 12.

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa KBS pada kondisi optimum dapat dimanfaatkan sebagai biosorben untuk penyerapan zat warna *crystal violet*. Kapasitas optimum penyerapan zat warna *crystal violet* adalah 72,57 mg/g. Proses adsorpsi KBS mengikuti model isoteerm adsorpsi Langmuir, dan

model kinetika orde kedua. Proses adsorpsi terjadi secara spontan dan eksotermik. Nilai % *removal* terhadap limbah industri tekstil X wilayah Pekalongan yaitu 70,3628%. Studi adsorpsi-desorpsi KBS menunjukkan bahwa biosorben dapat digunakan berulang menggunakan agen pendesorpsi asam asetat 30 %.

## DAFTAR RUJUKAN

- Amin, N., Sabli, N., Izhar, S., & Yoshida, H. (2019). Sago wastes and its applications. *Science And Technology*, 27(4), 1841–1862.
- Basharat, S., Rehman, R., Mahmud, T., Basharat, S., & Mitu, L. (2020). Tartaric Acid-Modified Holarrhena antidysenterica and Citrullus colocynthis Biowaste for Efficient Eradication of Crystal Violet Dye from Water. *Journal of Chemistry*, 18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2020/8862167>
- Donkadokula, N. Y., Kola, A. K., Naz, I., & Saroj, D. (2020). A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 19(3), 543–560. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09543-z>
- Espinoza, I., Sandoval-Pauker, C., Guerrero, L. R., Jentsch, P. V., & Bisesti, F. M. (2020). Fenton process combined with precipitation for the removal of Direct Blue 1 dye: A new approach. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 85(4), 547–558. <https://doi.org/10.2298/JSC190804119E>
- Essekri, A., Haki, M. A., Laabd, M., Addi, A. A., Lakhmiri, R., & Albourine, A. (2023). Citric acid-functionalized Acacia pods as a robust biosorbent for decontamination of wastewater containing crystal violet dye: Experimental study combined with statistical optimization. *Chemical Engineering Research and Design*, 195, 390–403. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.05.044>
- Fauzia, S., Aziz, H., Dahlan, D., & Zein, R. (2018). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic for removal of Pb(II) in aqueous solution using Sago bark (Metroxylon sago). *AIP Conference Proceedings*, 2023(Ii). <https://doi.org/10.1063/1.5064078>
- Franco, D. S. P., Fagundes, J. L. S., Georgin, J., Salau, N. P. G., & Dotto, G. L. (2020). A mass transfer study considering intraparticle diffusion and axial dispersion for fixed-bed adsorption of crystal violet on pecan pericarp (*Carya illinoensis*). *Chemical Engineering Journal*, 397(May), 125423. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125423>
- Ghazali, A., Shirani, M., Semnani, A., Zare-Shahabadi, V., & Nekoeinia, M. (2018). Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a

- potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 3942–3950. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.043>
- Hanafı, M. F., Harun, N. F. C., Sapawe, N., & Raidin, A. (2020). Electrobiosynthesis of NiO using rambutan leaves for photodegradation of remazol brilliant blue dye. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 24(2), 227–235.
- Hevira, L., Zilfa, Rahmayeni, Ighalo, J. O., Aziz, H., & Zein, R. (2021). Terminalia catappa shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97, 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.01.028>
- Hevira, L., Zilfa, Rahmayeni, Ighalo, J. O., & Zein, R. (2020). Biosorption of indigo carmine from aqueous solution by Terminalia Catappa shell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104290. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104290>
- Keereerak, A., & Chinpa, W. (2020). A potential biosorbent from Moringa oleifera pod husk for crystal violet adsorption: Kinetics, isotherms, thermodynamic and desorption studies. *ScienceAsia*, 46(2), 186–194. <https://doi.org/10.2306/SCIENCEASI.A1513-1874.2020.034>
- Lairini, S., El Mahtal, K., Miyah, Y., Tanji, K., Guissi, S., Boumchita, S., & Zerrouq, F. (2017). The adsorption of Crystal violet from aqueous solution by using potato peels (*Solanum tuberosum*): Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(9), 3252–3261.
- Menkiti, M. C., Aniagor, C. O., Agu, C. M., & Ugonabo, V. I. (2018). Effective Adsorption of Crystal Violet Dye from an Aqueous Solution Using Lignin-Rich Isolate from Elephant Grass. *Water Conservation Science and Engineering*, 3(1), 33–46. <https://doi.org/10.1007/s41101-017-0040-4>
- Mojtabavi, S., Khoshayand, M. R., Fazeli, M. R., Samadi, N., & Faramarzi, M. A. (2020). Combination of thermal and biological treatments for bio-removal and detoxification of some recalcitrant synthetic dyes by betaine-induced thermostabilized laccase. *Environmental Technology and Innovation*, 20, 101046. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101046>
- Muniyasamy, A., Sivaporul, G., Gopinath, A., Lakshmanan, R., Altaee, A., Achary, A., & Velayudhaperumal Chellam, P. (2020). Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. *Journal of Environmental Management*, 265(March). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110397>
- Putri, K. N. A., Keereerak, A., & Chinpa, W. (2020). Novel cellulose-based biosorbent from lemongrass leaf combined with cellulose acetate for adsorption of crystal violet. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 762–772. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.100>
- Ramadhani, P., Chaidir, Z., Zilfa, Tomi, Z. B., Rahmiarti, D., & Zein, R. (2020). Shrimp shell (*Metapenaeus*

- monoceros) waste as a low-cost adsorbent for metanil yellow dye removal in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 197, 413–423. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25963>
- Sahu, S., Pahi, S., Tripathy, S., Singh, S. K., Behera, A., Sahu, U. K., & Patel, R. K. (2020). Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113743. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113743>
- Siruru, H., Syafii, W., Wistara, I. N. J., & Pari, G. (2019). Characteristics of Metroxylon rumphii (Pith and bark waste) from Seram Island, Maluku, Indonesia. *Biodiversitas*, 20(12), 3517–3526. <https://doi.org/10.13057/biodiv/d201208>
- Takabi, A. S., Shirani, M., & Semnani, A. (2021). Apple stem as a high performance cellulose based biosorbent for low cost and eco-friendly adsorption of crystal violet from aqueous solutions using experimental design: Mechanism, kinetic and thermodynamics. *Environmental Technology and Innovation*, 24, 101947. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101947>
- Wei, Y., Cheng, X., Ding, A., & Xu, J. (2020). Magnesium Silicate Polymer as a Coagulant for Reactive Dye Removal from Wastewater. *ACS Omega*, 5(40), 26094–26100. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03625>
- Youssef, H. M., El-Dafrawy, S. M., Badran, E. A., & El-Defrawy, M. M. (2022). Adsorptive performance of chemically treated olive pomace for the removal of crystal violet from aqueous solutions: characterisation, optimisation, regeneration and isotherm studies. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 8019–8036. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1843647>
- Zein, R., Akmal, C., Safni, S., Fauzia, S., & Ramadhani, P. (2023). Banana Stem (Musa balbisiana Colla) as Potential Biosorbent to Remove Methylene Blue Dye in Wastewater: Isotherm, Kinetic, Thermodynamic Studies and Its Application. *Applied Environmental Research*, 45(3). <https://doi.org/10.35762/AER.2023015>
- Zein, R., Satrio Purnomo, J., Ramadhani, P., Safni, Alif, M. F., & Putri, C. N. (2023). Enhancing sorption capacity of methylene blue dye using solid waste of lemongrass biosorbent by modification method. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 104480. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104480>
- Zein, R., Tomi, Z. B., Fauzia, S., & Zilfa, Z. (2020). Modification of rice husk silica with bovine serum albumin (BSA) for improvement in adsorption of metanil yellow dye. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(10), 2599–2612. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-01955-6>